Zur Kenntnis des Fluorens und Acenaphtens.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich - Mathematischen Fakultät

der

Albert - Ludwigs - Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Kurt Schwandt

aus

Berlin.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.
1912.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545318_0124

Zur Kenntnis des Fluorens.

Theoretischer Teil.

In den letzten beiden Jahrzehnten ist das Fluoren nebst seinen Abkömmlingen von zahlreichen Forschern näher untersucht worden, doch erstreckten sich die Studien mit diesem Stoffe wesentlich auf die Gewinnuug der Halogen-, Nitro- und Amidoderivate sowie der Karbonsäure[1]. Kernsubstituierte Schwefelverbindungen und besonders Merkaptane des Fluorens waren bislang noch nicht dargestellt worden, mit Ausnahme eines von Smedley beschriebenen Disulfides[2], das bei Versuchen über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe bei Fluorenderivaten erhalten wurde.

Da es Lenhard und Klauss[3] mit Hilfe der von Knoevenagel[4] verbesserten Friedel-Crafts'schen Reaktion gelang, das Acenaphten, einen bisher noch weniger untersuchten und besonders einfachen Reaktionen schwer zugänglichen Kohlenwasserstoff, leicht über seine Sulfinsäure in das Merkaptan überzuführen,

[1] B. 17, 107. 34, 1759. 40, 4258. 41, 1243.
[2] C. 1905, 2, 1344.
[3] Klauss, Dissert. Freiburg 1910.
[4] B. 41, 3315.

so wurde mir die Aufgabe gestellt, auch das Fluoren der vorerwähnten Reaktion zu unterwerfen und Versuche zur Gewinnung des bisher unbekannten Merkaptans anzustellen.

Friedel und Crafts[1] hatten beobachtet, dass das Anhydrid der schwefligen Säure, analog dem der Kohlensäure, mit aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Aluminiumchlorid unter Bildung von Sulfinsäuren reagiert. Da die Ausbeuten jedoch sehr zu wünschen übrig liessen, fand das Verfahren weder wissenschaftlich noch technisch Verwertung. Knoevenagel hat die Versuche der beiden Forscher im Jahre 1908 wieder aufgenommen, und es gelang ihm, durch Anwendung tiefer Temperaturen während des Reaktionsvorganges und durch Zerlegung der in erster Reaktionsphase gebildeten Aluminiumchloridsalze der Sulfinsäuren mit Alkalien, an Stelle der von Friedel-Crafts verwandten Säuren, die Ausbeute an Sulfinsäure so wesentlich zu verbessern, dass das Verfahren mit gutem Erfolge in Wissenschaft und Technik nunmehr Verwertung finden kann.

Nach Knoevenagels Auffassung vollzieht sich die Reaktion im Sinne folgender Gleichungen:

1. $Al Cl_3 + S O_2 = Cl \cdot S O_2 \cdot Al Cl_2$,
2. $R \cdot H + Cl \cdot S O_2 \cdot Al Cl_2 = R \cdot S O_2 \cdot Al Cl_2 + H Cl$,
3. $R \cdot S O_2 \cdot Al Cl_2 + 3 Na OH = R \cdot S O_2 Na + 2 Na Cl + Al (OH)_3$.

Da die Sulfinsäuren unter geeigneten Bedingungen durch nascierenden Wasserstoff leicht in Merkaptane überzuführen sind:

$$R \cdot S O_2 H + 4 H = R \cdot SH + 2 H_2 O,$$

so ist das von Knoevenagel verbesserte Verfahren auch vorteilhaft zur Darstellung von Merkaptanen zu verwerten.

[1] A. ch. (6) 14, 443.

Wie die Praxis gelehrt hat, werden die Ausbeuten an Sulfinsäure vielfach dadurch beeinträchtigt, dass beim Einleiten von schwefliger Säure schon nach kurzer Zeit eine Verharzung der Reaktionsmasse eintritt, die ein ferneres Einwirken des dauernd weiter zugeführten Gases verhindert. Um diesem Übelstande zu begegnen, hat Lenhard einen Apparat konstruiert, welcher gestattet, während des Einleitens des Gases das Reaktionsgemisch dauernd in Bewegung zu halten, um einer Verharzung vorzubeugen.

Mit Hilfe dieses Apparates ist es mir gelungen, auch das Fluoren zunächst in das Natriumsalz seiner Sulfinsäure überzuführen und durch Ansäuern daraus die reine Sulfinsäure in guter Ausbeute zu gewinnen.

Zur Charakterisierung dieses Stoffes versuchte ich die Sulfone darzustellen, die nach der Gleichung:

$$R \cdot SO_2Na + CH_3J = R \cdot SO_2 \cdot CH_3 + NaJ$$

sich bilden. Während mir die Gewinnung des Methylsulfons durch mehrstündiges Kochen einer Suspension des Natriumsalzes in Alkohol mit Jodmethyl ohne Schwierigkeiten gelang, versagten die Versuche, auf gleiche Weise auch das Äthyl- und Benzylsulfon darzustellen. Durch Kochen am Rückflusskühler konnte selbst nach tagelanger Einwirkung eine Umsetzung nicht erzielt werden. Nach mehreren Versuchen gelang es mir schliesslich, das Benzylsulfon durch Erhitzen der verschiedenen Komponenten im Druckrohr zu erhalten, während ich das Äthylsulfon auch auf diese Weise nicht zu gewinnen vermochte.

Das Fluorenmerkaptan stellte ich in sehr guter, fast theoretischer Ausbeute durch Reduktion der Sulfinsäure mit Zinkstaub und Schwefelsäure her. Es ist im Gegensatz zu vielen anderen Merkaptanen in trockenem Zustande ziemlich beständig und konnte daher auch der Analyse unterworfen werden.

Durch Oxydation der alkalischen Merkaptidlösung mit Ferricyankalium oder dem Sauerstoff der Luft wird das Disulfid erhalten, das mit dem in der Literatur beschriebenen [1] nicht identisch ist.

Die Behandlung des Natriummerkaptids mit Jodmethyl, Jodäthyl, Benzylchlorid und Benzoylchlorid lieferte mir in guter Ausbeute die entsprechenden Thioäther und Ester. Auch s-Dichloräthylen liess sich mit Fluorenmerkaptid leicht unter Bildung von Fluorendithioacetylenäther umsetzen.

Vom Thioäthyläther konnte ich durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zum Sulfoxyd und durch weitere Oxydation mit Kaliumpermanganat zu dem auf andere Weise nicht zu gewinnenden Sulfon des Fluorenthioäthyläthers gelangen.

Oxalylchlorid wirkt auf das Merkaptan unter Bildung eines Oxalyldifluorenylmerkaptans ein, wenn man beide in absolut ätherischer Lösung in der Kälte zusammenbringt.

Nachdem mir die Gewinnung des Fluorenmerkaptans, das ich durch mehrere Derivate gekennzeichnet habe, und mit ihr die Lösung meiner Aufgabe gelungen war, musste noch der Konstitutionsbeweis für das neue Merkaptan geführt werden. Um ihn erbringen zu können, liess ich mich von folgender Erwägung leiten:

Es war anzunehmen, dass der saure Sulfinsäurerest dieselbe Stellung im Fluorenmolekül aufsuchen würde, wie die Nitrogruppe.

Von Strassburger [2] ist nachgewiesen worden, dass im Mononitrofluoren die Nitrogruppe in 2-Stellung zur Methylengruppe oder in p-Stellung zur Diphenylbindung eingetreten ist.

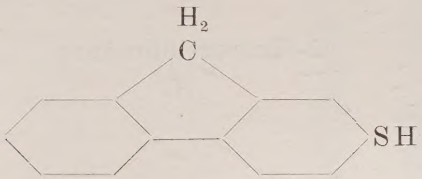
Es ist mir nun gelungen, nach dem Verfahren von Diels [3] dieses Nitrofluoren in seine Amidoverbindung

[1] loc. cit.

[2] B. 17, 107.

[3] B. 34, 1759.

und diese nach der Methode von Gattermann[1] mittels schwefliger Säure in Gegenwart von Kupferpaste in die 2-Fluorensulfinsäure überzuführen. Die Verbindung erwies sich nach Kristallform und Schmelzpunkt als völlig identisch mit der nach dem Verfahren von Knoevenagel gewonnenen Sulfinsäure, welche somit als 2-Fluorensulfinsäure angesprochen werden muss. Das aus ihr gewonnene Merkaptan muss daher folgende Konstitutionsformel haben:



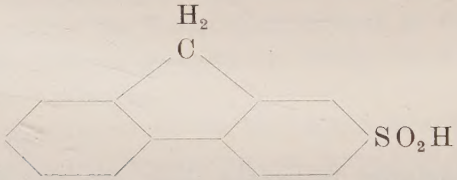
Tabellarische Übersicht über die aus Fluoren neu gewonnenen Stoffe.

1.	2-Fluorensulfinsäure unter Zersetzung	F. P. 150–160°
2.	Silbersalz der Sulfinsäure.	
3.	Natriumsalz der Sulfinsäure.	
4.	2-Fluorenmethylsulfon	F. P. 154°.
5.	2-Fluorenbenzylsulfon	F. P. 202°.
6.	2-Fluorenmerkaptan	F. P. 143°.
7.	2-Fluorendisulfid	F. P. 175°.
8.	2-Fluorenthiomethyläther	F. P. 138°.
9.	2-Fluorenthioäthyläther	F. P. 84°.
10.	2-Fluorenthiobenzyläther	F. P. 141,5°.
11.	2-Fluorendithioacetylenäther	F. P. 217°.
12.	2-Fluorenäthylsulfoxyd	F. P. 119,5°.
13.	2-Fluorenäthylsulfon	F. P. 196°.
14.	2-Fluorenthiobenzoylester	F. P. 175°.
15.	Oxalyldifluorenylmerkaptan	F. P. 295°.

[1] B. 32, 1139.

Experimenteller Teil.

2-Fluorensulfinsäure.



Zur Darstellung der Sulfinsäure nach der Methode von Knoevenagel wurde folgender, von Lenhard konstruierter, Apparat verwendet (Fig. 1):

Ein etwa 8 cm weites und 12 cm hohes, dickwandiges, zylindrisches Glasgefäss (1) wird durch einen dreifach durchbohrten Deckel (2) verschlossen. Von den beiden seitlichen Durchbohrungen dient die eine (3) zum Ableiten der Gase, die andere (4) ermöglicht ein Zugeben von Reagenzien während des Betriebes. Durch die mittlere Durchbohrung (5) führt ein 5—7 mm weites Glasrohr (6), das fast bis auf den Boden des Cylinders reicht, aber für den in das Rohr (6) genau passenden Glasrührer (7) noch genügend Spielraum lässt. Zur Zuführung der Gase dient ein an einer Erweiterung des Rohres (6) angeschmolzenes seitliches Rohr (8). Die Kombination von Rohr und Rührer wird oben durch einen Quecksilberverschluss verschlossen, dessen Konstruktion aus der Zeichnung (Fig. 2) ersichtlich wird.

In diesen Apparat bringt man eine Auflösung von 20 g reinem Fluoren in 80 ccm Schwefelkohlenstoff und setzt 20 g fein pulverisiertes Aluminiumchlorid hinzu. In dieses Gemisch wird unter stetigem Umrühren und Kühlen mit Kältemischung eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas, und dann während sechs Stunden schweflige Säure eingeleitet. Man lässt das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur stehen. Die spröde, dunkelgrün gefärbte Masse wird hierauf in einer Reibschale fein zerrieben und auf 500 g saubere Eisstückchen gebracht. Sobald fast alles Eis zergangen ist, macht man mit Natronlauge alkalisch, bringt das Gemenge in einen geräumigen Rundkolben und treibt durch Wasserdampf den Rest des Schwefelkohlenstoffs ab, wobei man darauf achten muss, dass die Flüssigkeit alkalische Reaktion behält. Man erwärmt noch einige Stunden auf dem Wasserbade und filtriert dann von der abgeschiedenen Tonerde ab. In die heisse, klare Flüssigkeit wird zur völligen Entfernung der in Lösung gehaltenen Tonerde mehrere Stunden lang Kohlensäure eingeleitet. Nach abermaligem Filtrieren wird das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Nach dem völligen Erkalten hat sich das sulfinsaure Natrium in Form glänzender Blättchen abgeschieden. Das so erhaltene Natriumsalz ist fast rein.

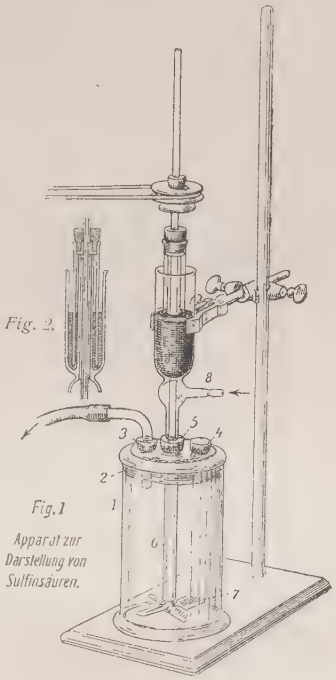


Fig. 2.

Fig. 1
Apparat zur Darstellung von Sulfinsäuren.

Um aus dem Natriumsalz die freie Säure zu gewinnen, löst man es in heissem Wasser, filtriert von

Ungelöstem ab und säuert das noch warme Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure an. Die Säure scheidet sich hierbei kristallinisch in Form von spitzen Blättchen ab. Man filtriert ab, wäscht mit heissem Wasser nach und kristallisiert aus sehr verdünntem Alkohol um. Es werden so farblose Blättchen erhalten, die zwischen 155° und 160° unter Zersetzung schmelzen.

Die freie Sulfinsäure ist nicht sehr beständig und zersetzt sich allmählich unter Braunfärbung. Sie ist löslich in Alkohol, Aceton und viel heissem Wasser, schwer löslich jedoch in Äther.

Analyse:

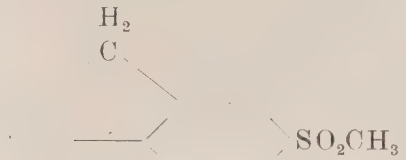
1. 0,1342 g Subst. ergaben 0,1386 g $BaSO_4$
2. 0,0598 g Subst. ergaben 0,0614 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{13}H_{10}SO_2$ = 230,15)	
S = 13,93 %	1. S = 14,18 %
	2. S = 14,10 %.

Silbersalz der Fluorensulfinsäure.

Das Silbersalz der Säure wird erhalten, wenn man die alkoholische Auflösung der Säure mit einer alkoholischen Silbernitratlösung versetzt. Das sich sofort abscheidende Silbersalz ist vollkommen farblos, zersetzt sich jedoch schon nach kurzer Zeit am Lichte unter Silberabscheidung, weshalb es der Analyse nicht unterworfen werden konnte.

2-Fluorenmethylsulfon.



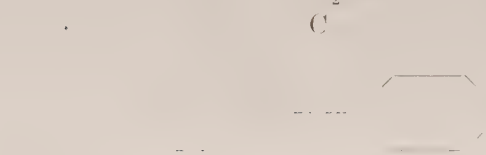
5 g Fluorensulfinsäure werden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumalkoholat versetzt. Hierbei scheidet sich das in absolutem Alkohol schwer lösliche Natriumsalz aus. Man fügt hierauf etwas mehr als die berechnete Menge Jodmethyl zu und erhitzt das Gemisch während acht Stunden am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden. Aus der erkaltenden, heiss filtrierten Lösung scheidet sich eine reichliche Menge Fluorenmethylsulfon ab, das, aus Alkohol umkristallisiert, in gut ausgebildeten, schwach gelblich gefärbten Blättern erhalten wird, die bei 154° schmelzen. Aus der Mutterlauge lässt sich durch Versetzen mit Wasser noch ein weiterer Anteil dieses Stoffes gewinnen.

Analyse:

1. 0,1843 g ergaben 0,1776 g $BaSO_4$
2. 0,1689 g ergaben 0,1630 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
($C_{14}H_{12}SO_2$ 244,17)	
S = 13,13 %	1. S = 13,24 %
	2. S = 13,25 %.

2-Fluorenbenzylsulfon.



Analog der Darstellungsweise des Fluorenmethylsulfons versuchte ich durch Kochen einer absolutalkoholischen Suspension des fluorensulfinsauren Natriums mit Benzylchlorid das entsprechende Benzylsulfon zu gewinnen, was mir jedoch, selbst nach mehrtägigem, lebhaften Erhitzen am Rückflusskühler, nicht gelang.

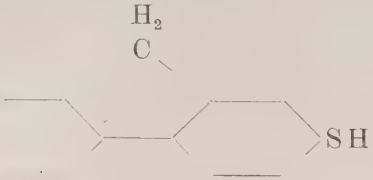
Um dieses Stoffes dennoch habhaft zu werden, schloss ich sulfinsaures Natrium mit der berechneten Menge Benzylchlorid und etwas absolutem Alkohol in eine Bombe ein und erhitzte fünf Stunden lang auf 120°. Nach dem Öffnen der Bombe ergab sich, dass nur eine teilweise Umsetzung stattgefunden hatte. Ich stellte daher den Versuch von neuem an, steigerte aber die Temperatur auf 150° und erhitzte 12 Stunden lang. Nunmehr war die gewünschte Umsetzung fast quantitativ eingetreten. Das Reaktionsprodukt verbrachte ich in eine Schale und dampfte, um Alkohol und Benzylchlorid zu verjagen, zur Trockene. Den Rückstand kochte ich mit Wasser aus, um etwa noch unangegriffenes Natriumsalz zu entfernen. Der Rückstand bestand nunmehr aus reinem Benzylsulfon, das ich aus Chloroform umkristallisierte, in welchem es gut löslich ist. Bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels wird das Sulfon in breiten, schwach gelb gefärbten Blättchen gewonnen, die bei 202° schmelzen.

Analyse:

0,0898 g Substanz ergaben 0,0645 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{20}H_{16}SO_2 = 320{,}20)$	
$S = 10{,}01\,\%$	$S = 9{,}86\,\%$.

2-Fluorenmerkaptan.



Reines sulfinsaures Natrium wird mit einem grossen Überschuss von Zinkstaub und wenig Wasser innig zerrieben und der entstandene Brei mit Wasser in einen geräumigen Kolben, der mit Rückflusskühler und seitlich angebrachtem Tropftrichter versehen ist, gespült. Man fügt alsdann unter dauerndem Umschütteln etwas mehr an 50%iger Schwefelsäure zu, als theoretisch erforderlich ist, um die Sulfinsäure aus ihrem Natriumsalz in Freiheit zu setzen, setzt Rückflusskühler und Tropftrichter auf und lässt im Verlaufe von zwei Stunden die der angewandten Menge Zinkstaub entsprechende Menge 50%iger Schwefelsäure zu dem auf einem Wasserbade erhitzten Reaktionsgemisch zutropfen. Die in der Kälte schon beginnende Reduktion ist nach Ablauf dieser Zeit zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird auf geräumiger Nutsche abgesogen und das Merkaptan aus dem Rückstande ausgeäthert. Es empfiehlt sich, diese Operation unter ständigem Überleiten von Kohlensäure vorzunehmen, um einer Oxydation zum Disulfid vorzubeugen. Die mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung wird filtriert und alsdann der Äther auf dem Dampfbade verjagt. Man erhält so das Merkaptan in gelblichen, zu Krusten zusammengebackenen kristallinischen Massen. Es besitzt einen ziemlich starken, schweissartigen, charakteristischen Geruch und kristallisiert in fächerförmig verästelten Kristallen, die bei 143° schmelzen. In verdünntem Alkohol und Aceton löst es sich leicht, ist dagegen schwer löslich in absolutem Alkohol. In ätherischer Lösung ist es tagelang haltbar

und erleidet auch in trockenem Zustande nur langsam eine Oxydation zum Disulfide. Rascher vollzieht sich diese Umwandlung in alkalischer, alkoholischer Lösung. Das Merkaptan bildet charakteristisch gefärbte Metallsalze; so wurde ein weisses Silbersalz, ein grünes Kupfersalz und ein gelbliches Bleisalz erhalten. Auf die Haut gebracht, ruft es einen Ausschlag hervor, der wegen seines starken Juckreizes sehr unangenehm empfunden wird.

Analyse:

0,1123 g Subst. ergaben 0,1331 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
($C_{13}H_{10}S$ = 198,15)	
S = 16,27 %	S = 16,19 %.

2-Fluorendisulfid.

Das Disulfid erhält man aus dem Merkaptan am besten durch Oxydation mittels Ferricyankalium. Zu diesem Zwecke löst man das Merkaptan in heissem, verdünntem Alkohol, macht alkalisch und setzt zu der heissen Flüssigkeit einen Überschuss an wässriger Ferricyankaliumlösung. Hierauf verdünnt man mit viel heissem Wasser, kocht auf und filtriert noch heiss ab. Der auf dem Filter verbleibende gelbe Rückstand besteht grösstenteils aus Disulfid, doch haftet demselben Ferrocyankalium so fest an, dass es von letzterem nur sehr schwer völlig zu befreien ist. Da eine Reinigung durch Kristallisation hier versagte, versuchte ich durch den Sauerstoff der Luft die Oxydation der Natriummerkaptid-

lösung herbeizuführen und damit die störende Beimengung von Blutlaugensalz zu vermeiden.

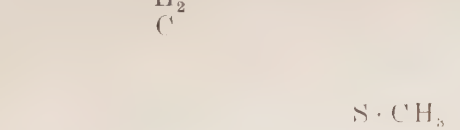
Zu diesem Zwecke wurde durch die klare alkalisch-alkoholische Lösung des Merkaptides zwei Tage lang ein Luftstrom hindurchgesogen. Das Disulfid schied sich hierbei in kleinen weissen Nädelchen ab, die mit heissem Wasser sorgfältig gewaschen wurden. Der so gewonnene Stoff schmilzt bei 175° und ist leicht löslich in Chloroform, sowie in Benzol, Xylol und heissem Aceton, unlöslich dagegen in Alkohol und Äther.

Analyse:

1. 0,1026 g Subst. ergaben 0,1183 g $BaSO_4$.
2. 0,1155 g Subst. ergaben 0,1344 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{26}H_{18}S_2 = 394{,}28$)	
$S = 16{,}27\,\%$	1. $S = 15{,}83\,\%$
	2. $S = 15.98\,\%$.

2-Fluorenthiomethyläther.



5 g Merkaptan werden in absolutem Alkohol suspendiert, mit 0,6 g metallischem Natrium versetzt und nach der Auflösung desselben am Rückflusskühler erhitzt. Zu der siedenden Lösung gibt man die berechnete Menge Jodmethyl durch den Kühler und spült mit etwas Alkohol nach. Nach einstündigem Kochen filtriert man vom ausgeschiedenen Natriumjodid ab, versetzt mit heissem Wasser bis zur Trübung und lässt auskristallisieren. Der Methyläther bildet breite, farblose Blättchen, die bei 138° schmelzen und in fast allen organischen Solventien leicht löslich sind. Seine Auflösung in kon-

zentrierter Schwefelsäure ist intensiv blau gefärbt und wird bei längerem Stehen allmählich grün.

Analyse:

0,1186 g Subst. ergaben 0,1317 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{14}H_{12}S = 212{,}17$)	
$S = 15{,}12\,\%$	$S = 15{,}25\,\%$.

2-Fluorenthioäthyläther.

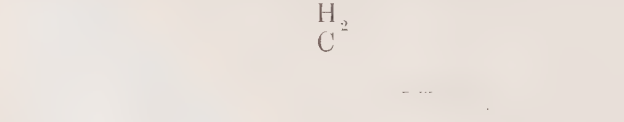
Um den 2-Fluorenthioäthyläther darzustellen, versetzt man das Natriummerkaptid mit absolutem Alkohol, fügt die berechnete Menge Äthyljodid hinzu und erhitzt während 5—6 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abfiltrieren und Verdünnen mit Wasser kristallisiert der Thioäther in farblosen Blättchen, die, aus Alkohol umkristallisiert, bei 84° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen des Methyläthers analog.

Analyse:

1. 0,1558 g Subst. ergaben 0,1632 g $BaSO_4$
2. 0,1493 g Subst. ergaben 0,1552 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
($C_{15}H_{14}S = 226{,}18$)	
$S = 14{,}18\,\%$	1. $S = 14{,}37\,\%$
	2. $S = 14{,}27\,\%$.

2-Fluorenthiobenzyläther.



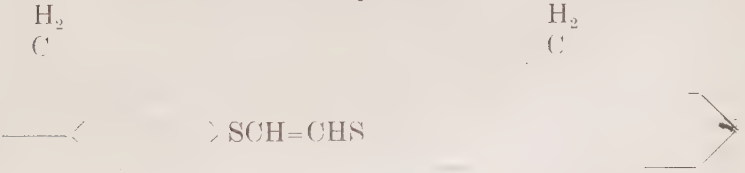
Zur Darstellung dieses Äthers erhitzt man in absolutem Alkohol aufgeschlämmtes Natriummerkaptid kurze Zeit auf dem Wasserbade mit Benzylchlorid. Die schon in der Kälte einsetzende Reaktion ist nach kurzer Zeit beendigt. Man filtriert vom Kochsalz und dem im Reaktionsverlauf mitgebildeten Disulfid ab und lässt das Filtrat zur Kristallisation des Äthers erkalten. Die abgeschiedenen, farblosen Kristallnadeln werden mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und schmelzen dann scharf bei 141,5°. In noch kürzerer Zeit und in sofort reiner Beschaffenheit gewinnt man den Thiobenzyläther, wenn man Benzylchlorid auf das 2-Fluorensilbermerkaptid einwirken lässt. Der reine Äther löst sich leicht auch in Chloroform und Aceton auf.

Analyse:

0,1452 g Subst. ergaben 0,1145 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
($C_{20}H_{16}S$ = 288,20)	
S = 11,13 %	S = 10,83 %

2-Fluorendithioacetylenäther.



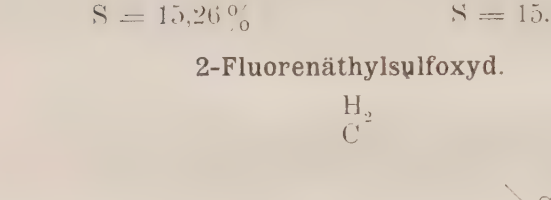
Zur Gewinnung dieses Stoffes wird Natriummerkaptid in verdünntem Alkohol gelöst und am Rückflusskühler drei Stunden lang mit der berechneten Menge s-Dichloräthylen erhitzt. Die anfangs klare Lösung trübt sich allmählich und der in Alkohol unlösliche Äther scheidet sich ab. Nach dem Abfiltrieren und Trocknen wird aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält so gut ausgebildete, farblose Nadeln, die scharf bei 217° schmelzen und in Aceton schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Analyse:

0,1204 g Subst. ergaben 0,1332 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{28}H_{20}S_2 = 420{,}30$)	
$S = 15{,}26\,\%$	$S = 15.19\,\%$.

2-Fluorenäthylsulfoxyd.



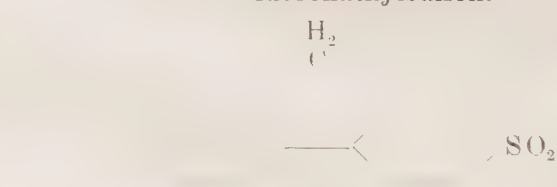
Zu einer Lösung des reinen Thioäthyläthers in verdünntem Alkohol gibt man einen Überschuss von 3 %igem Wasserstoffsuperoxyd und erwärmt eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade. Die rötlich gefärbte Lösung giesst man hierauf in viel kaltes Wasser und lässt einige Zeit stehen; die anfangs milchige Flüssigkeit klärt sich, und es scheiden sich lange Nadeln ab, die aus Alkohol umkristallisiert werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 119,5°.

Analyse:

0,1157 g Subst. ergaben 0,1115 g $BaSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
($C_{15}H_{14}SO = 242.18$)	
$S = 13.24\,\%$	$S = 13.23\,\%$.

2-Fluorenäthylsulfon.



Reines Sulfoxyd wird in viel Eisessig gelöst und in der Wärme mit einer 5 %igen Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintritt.

Man filtriert vom abgeschiedenen Braunstein ab, entfärbt die Flüssigkeit durch wässrige schweflige Säure und fällt hierauf das Sulfon durch Zusatz von Wasser aus. Das schwach gelbgrün gefärbte Rohprodukt wird aus absolutem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert. Man erhält hierbei gut ausgebildete Nadeln, die bei 196° schmelzen.

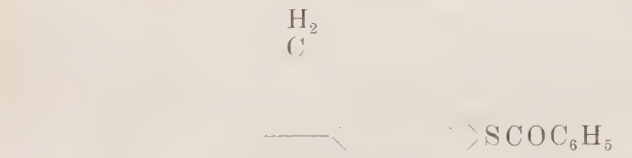
Durch Erhitzen des sulfinsauren Natriums mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung konnte das Sulfon nicht dargestellt werden. Auch die Verwendung des Silbersalzes an Stelle des Natriumsalzes der Sulfinsäure führte nicht zum Erfolg. Der Versuch, das Sulfon analog dem Benzylsulfon durch Erhitzen der entsprechenden Komponenten in der Bombe herzustellen, misslang.

Analyse:

0,1306 g Subst. ergaben 0,1189 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{15}H_{14}SO_2 = 258{,}17$)	
S = 12,42 %	S = 12,50 %.

2-Fluorenthiobenzoylester.



Die Lösung des Merkaptans in gewöhnlichem Weingeist wird mit der berechneten Menge Natrium und nach dessen Auflösung solange tropfenweise in der Kälte mit Benzoylchlorid versetzt, bis der Geruch hiernach nicht mehr verschwindet. Die Reaktion tritt schon in der Kälte ein und wird durch kurzes Aufkochen vervollständigt. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und zur Entfernung der Benzoesäure und des überschüssigen Benzoylchlorids der Filterrückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Nach abermaligem Filtrieren wird das

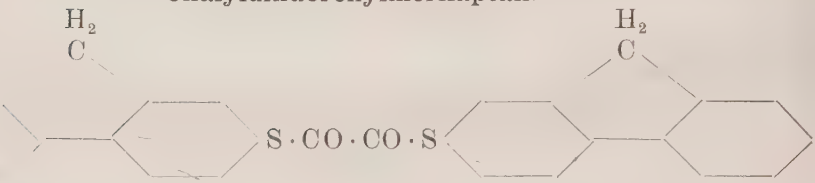
Reaktionsprodukt mit Alkohol und Äther gewaschen und im Trockenschranke bei 100° getrocknet. Aus absolutem Alkohol kristallisiert, erhält man farblose, zu Rosetten vereinigte Nadeln, die bei 175° schmelzen.

Analyse:

0,1125 g Subst. ergaben 0,0888 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{20}H_{14}SO = 302{,}18)$	
S = 10,61 %	S = 10,83 %.

Oxalyldifluorenylmerkaptan.



Zur Gewinnung dieses Stoffes löst man 2-Fluorenmerkaptan in absolutem Äther und fügt zu der Auflösung die berechnete Menge Oxalylchlorid, gleichfalls in absolutem Äther gelöst. Man läst das Gemisch zuerst unter Kühlung mit Eis etwa eine Stunde und dann bei Zimmertemperatur einen Tag stehen. Nach dieser Zeit hat sich ein gelber, fein kristallinischer Niederschlag gebildet, der aus Epichlorhydrin umkristallisiert wird. Das Oxalyldifluorenylmerkaptan bildet gelbe, feine Nadeln, die scharf bei 295° schmelzen.

Analyse:

0,0736 g Subst. ergaben 0,0756 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_{28}H_{18}S_2O_2 = 450{,}28)$	
S = 14,24 %	S = 14,11 %.

Konstitutionsbeweis.

Das Fluoren wurde nach Strassburger[1] mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,4 in Eisessiglösung

[1] loc. cit.

nitriert und das kristallinische Nitroprodukt in der von Diels[1] beschriebenen Weise mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung reduziert. Diese Reduktionsmethode verdient wegen ihrer Einfachheit und guten Ausbeute vor der von Strassburger unbedingt den Vorzug. Ich erhielt ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Amin, das scharf bei 131° schmolz. Strassburger gibt 123—124°, Diels 129—130° an.

Das Amin wurde mit verdünnter Schwefelsäure gut zerrieben und mit einem Überschuss derselben eine halbe Stunde lang auf freier Flamme zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich fast das gesamte schwefelsaure Salz kristallinisch aus. Nach dem Erkalten wurde mit Natriumnitrit in der üblichen Weise diazotiert und die eiskalte, gelbbraun gefärbte Diazolösung in eine gut gekühlte, mit schwefliger Säure gesättigte Suspension einer nach dem Verfahren von Gattermann[2] frisch dargestellten Kupferpaste in Wasser eingegossen. Während des Eingiessens, das nicht zu schnell geschehen darf, wurde mit dem Einleiten der schwefligen Säure fortgefahren und durch kräftiges Rühren ein Absitzen der Kupferpaste verhindert. Nach vier Stunden wurde abfiltriert, wobei die in dem Kupferschlamm befindlichen Kristalle der Sulfinsäure deutlich sichtbar wurden. Der auf dem Filter befindliche Rückstand wurde hierauf mit verdünnter Sodalösung erwärmt, die Flüssigkeit abfiltriert und angesäuert, wobei sich die Sulfinsäure in kristallinischer Form abschied. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man eine Sulfinsäure, die in Blättchen kristallisiert und bei etwa 158° unter Zersetzung schmilzt. Der Schmelzpunkt der nach Knoevenagel dargestellten Sulfinsäure lag bei etwa 155°. Die beiden Stoffe waren also identisch.

[1] loc. cit.

[2] B. 23, 1218.

Zur Kenntnis des Acenaphtens.

Theoretischer Teil.

Nachdem die 4-Acenaphtensulfinsäure und das 4-Acenaphtenmerkaptan mit Erfolg untersucht und durch zahlreiche Abkömmlinge gekennzeichnet worden waren [1], fiel mir die Aufgabe zu, weitere Schwefelverbindungen des Acenaphtens herzustellen, bei welchen der Schwefel ebenfalls am Kern, aber an anderer als der p-Stellung zu der CH_2-Gruppe haften sollte.

Ich wollte zunächst versuchen, die 3-Sulfinsäure oder kernsubstituierte Derivate derselben dadurch zu gewinnen, dass ich das von Graebe [2] erstmals dargestellte 4-Bromacenaphten dem von Knoevenagel ausgearbeiteten Verfahren zur Darstellung von Sulfinsäuren unterwarf. Dieser Forscher hatte nämlich festgestellt, dass die Halogenkohlenwasserstoffe sich gegen schweflige Säure und Aluminiumchlorid in gleicher Weise wie die reinen Kohlenwasserstoffe verhielten.

Um grössere Mengen des 4-Acenaphtylbromids zu erhalten, musste ich das durch Bromieren in Chloroformlösung stets nur in Schmieren gewonnene Rohprodukt einer Destillation im Vakuum unterwerfen. Hierzu verwendete ich einen von Lenhard verbesserten Fraktionierkolben, der mir gute Dienste leistete (Figur 2).

[1] Klauss, Dissertation Freiburg 1910.
[2] A. 327, 80.

Obwohl ich genau nach Vorschrift Knoevenagels und unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen Bromacenaphten mit SO_2-Gas in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Reaktion brachte, gelang es mir nicht, den Versuch über das erste Stadium der Reaktion, die Bildung des Aluminiumdoppelsalzes, hinauszuführen. Dieses intensiv ziegelrote Produkt erwies eine erstaunliche Beständigkeit gegen fast alle gebräuchlichen Reagenzien. Siedende konzentrierte Natronlauge, ja selbst konzentrierte Schwefelsäure vermochten eine Aufspaltung nicht zu bewirken. Auf dem Platinblech verkohlte

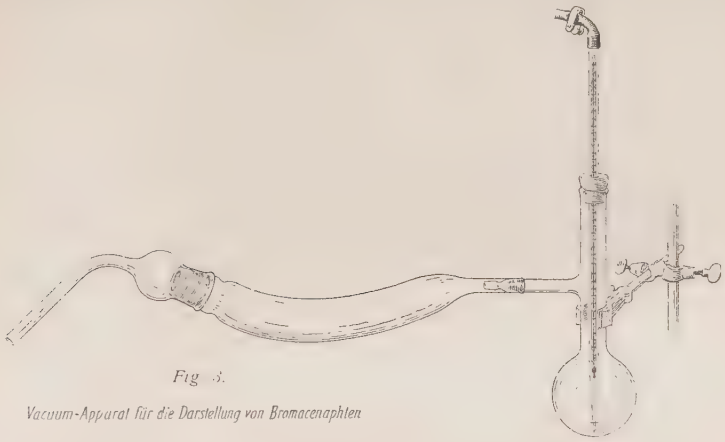


Fig. 3.

Vacuum-Apparat für die Darstellung von Bromacenaphten

die Substanz und hinterliess einen glühbeständigen, anorganischen Rückstand, der als Tonerde identifiziert wurde. Ohne Zweifel hatte ich das Aluminiumchloriddoppelsalz der Bromacenaphtensulfinsäure in Händen. Da alle Versuche, eine Spaltung des Stoffes zu vollziehen und die gewünschte 4-Brom-3-Sulfinsäure zu gewinnen, versagten, gab ich die in dieser Richtung hin unternommenen Versuche endgültig auf.

Ich hatte nun die Absicht, mir nach der Fittigschen Synthese aus Bromacenaphten und Jodmethyl das 4-Methylacenaphten herzustellen. Von diesem Stoffe

ausgehend, wollte ich nach Knoevenagels Synthese zur 4-Methylacenaphten-3-Sulfinsäure gelangen. Allein auch in diesem Falle stiess ich auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Alle Versuche, nach Fittig zum Methyl- oder Äthylacenaphten zu gelangen, versagten, und ich erhielt stets das reine Ausgangsmaterial zurück.

Da ich über eine grössere Menge reinen 4-Bromacenaphtens verfügte, habe ich die von Klauss[1] schon vergeblich angestellten Versuche, nach der Reaktion von Grignard Magnesium auf das 4-Bromacenaphten zur Einwirkung zu bringen, erneut aufgenommen und, ohne Erfolg erzielt zu haben, wieder verlassen. Ich bemühte mich nun, die gleichen Versuche an dem von Sachs und Mosebach erstmals dargestellten 4-Jodacenaphten[2] anzustellen.

Da die nach der Methode dieser beiden Forscher nach der Sandmeyerschen Reaktion aus der Amidoverbindung gewonnene Jodverbindung schwer zugänglich, und hierzu eine grosse Menge reinen, nur in zeitraubender Arbeit zu gewinnenden Amidoacenaphtens erforderlich ist, habe ich zahlreiche Versuche unternommen, nach der Methode von Edinger[3] mit Jodschwefel und Salpetersäure auf andere Weise zu dem gewünschten 4-Jodacenaphten zu gelangen. Auch hier blieb mein Mühen ohne Erfolg.

Ich kehrte daraufhin wieder zu den Versuchen zur Darstellung kerngeschwefelter Acenaphtenabkömmlinge zurück und wandte mich einer von Gattermann ausgearbeiteten Synthese von Thioaniliden[4], dem Analogon zu der von Leuckart[5] für die Gewinnung von Aniliden der Carbonsäuren gefundenen Methode, zu. Die Reaktion

[1] loc. cit.
[2] B. 43, 2473.
[3] B 33, 2875.
[4] J. pr. Ch. 59, 572.
[5] B. 18, 873, 2638.

verläuft in zwei Phasen. Lässt man nämlich auf Senföle Salzsäure einwirken, so lagert sich zunächst ein Molekül dieser Säure an das Senföl an unter Bildung eines unbeständigen Chlorides einer substituierten Thiocarbaminsäure:

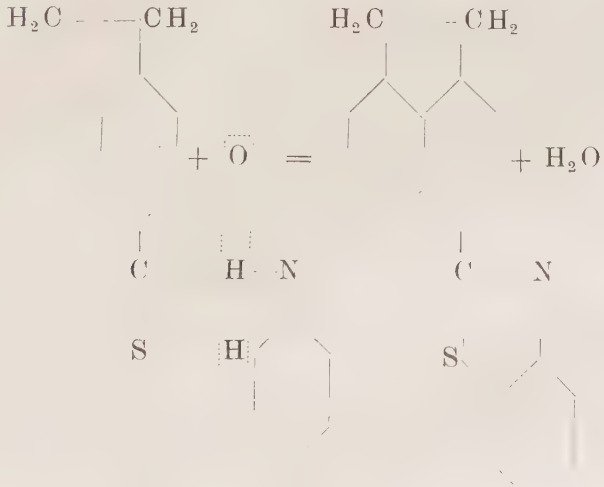
$$C_6H_5 \cdot N : C : S + HCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}} : S$$

Dieses Additionsprodukt reagiert nun in der zweiten Phase mit Kohlenwasserstoffen unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung des Thioanilides:

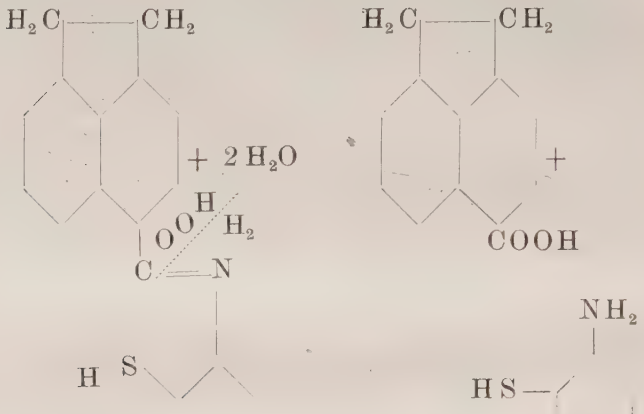
$$C_6H_5 \cdot NH \cdot \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{C}} : S + \underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle |}{H_9C_{12}}} =$$

$$= C_{12}H_9 \cdot C : S \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl.$$

Diese Thioanilide lassen sich leicht durch Oxydation mit Ferricyankalium unter Ringschliessung in Thiazole überführen. Hierbei tritt ein dem Sauerstoff des Oxydationsmittels entstammendes Sauerstoffatom mit dem an den Stickstoff gebundenen und dem in o-Stellung mit ihm am gleichen Ring haftenden Wasserstoffatom als Wasser aus unter Verlagerung der doppelten Bindung und Ringschliessung.



Beim Aufsprengen des Thiazolringes mit Soda oder Natronlauge in der Bombe, das nach dem Schema:



verläuft, wird die eine Komponente in die entsprechende Carbonsäure übergeführt, während die andere ein o-Amidomerkaptan liefert.

Ich beabsichtigte nun, statt des im obigen Beispiel verwendeten Phenylsenföls das Acenaphtylsenföl auf Acenaphten einwirken zu lassen, und hoffte dann bei der Sprengung des Thiazolringes einerseits zur Acenaphtenkarbonsäure, andererseits aber zum o-Amidoacenaphtenmerkaptan zu gelangen.

Da der Eintritt des Senföls, wie Gattermann bei den Homologen der Kohlenwasserstoffe nachgewiesen hat, stets in p-Stellung zu einem Alkylrest erfolgt, so war auch beim Acenaphten von vornherein anzunehmen, dass die Substitution in der 4-Stellung vor sich gehen würde.

Um zu sehen, ob die Synthese von Gattermann auch beim Acenaphten sich durchführen lässt, liess ich zuerst das leicht zugängliche Phenylsenföl auf den Kohlen-

wasserstoff einwirken. Die gewünschte Reaktion trat ein, und ich erhielt in befriedigender Ausbeute ein Acenaphtylthioanilid von grosser Reinheit und in gut kristallisiertem Zustande. Auch die Oxydation zum Thiazol gelang in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, wenn auch die Ausbeute hierbei zu wünschen übrig liess.

Bei der Aufspaltung des Thioanilides vermochte ich die Acenaphtencarbonsäure zu isolieren, die sich mit der von Gattermann[1] mittels Harnstoffchlorid dargestellten 4-Acenaphtencarbonsäure identisch erwies. Hiermit war zugleich der Beweis erbracht, dass das Senföl in die 4-Stellung des Acenaphtens eingetreten war.

Ich versuchte nun dazu überzugehen, an Stelle des Phenylsenföls das Acenaphtylsenföl auf den Kohlenwasserstoff zur Einwirkung zu bringen. Meine nächste Aufgabe bestand darin, grössere Mengen dieses Stoffes zu gewinnen.

Das Acenaphtylsenföl ist erstmals von Quincke[2] dargestellt und in der Literatur kurz, ohne genauere Bezeichnung des Verfahrens, beschrieben worden. Zu seiner Beschaffung war es erforderlich, über grössere Mengen 4-Amidoacenaphten verfügen zu können. Ich habe nun zahlreiche verschiedentlich abgeänderte Verfahren durchprobiert und erhielt auch ein reines Material, jedoch nicht in guter Ausbeute.

Da mir einerseits grössere Mengen Amin nicht zur Verfügung standen und andererseits die Herstellung genügender Quantitäten Senföl sehr zeitraubend geworden wäre, musste ich den Versuch, das o-Amidoacenaphtenmerkaptan auf diesem Wege zu gewinnen, aufgeben. Eine andere Methode, die mich in den Besitz des o-Amidomerkaptans hätte führen können, war die von Jacobson und Ney[3]. Aber auch für diese Reaktion

[1] Annal. 244, 58. [2] B. 21, 1457. [3] B. 22, 904.

sind grössere Quantitäten Amidoacenaphten als Ausgangsmaterial erforderlich, die ich nur mühsam hätte gewinnen können.

Die beiden Forscher hatten durch Schmelzen von aromatischen Monoacetylaminen mit Schwefelphosphor Thioacetylverbindungen dargestellt und diese durch Oxydation in die entsprechenden Thiazole übergeführt. Aus diesen lassen sich ebenfalls wie bei der zuerst angeführten Methode durch Aufspalten des Thiazolringes o-Amidomerkaptane gewinnen.

Durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf das mir noch zur Verfügung stehende 4-Amidoacenaphten erhielt ich, wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigte, ein Oxalyldiacenaphtylamin. Ein Molekül Oxalylchlorid hatte also mit zwei Molekülen Amin unter Abspaltung von zwei Molekülen Salzsäure reagiert.

Tabellarische Übersicht über die aus Acenaphten gewonnenen Stoffe.

1.	4-Acenaphtylthioanilid	F. P. 148°
2.	Acenaphtylphenylthiazol	F. P. 140°
3.	4-Acenaphtylsenföl	F. P. 99°
4.	Monoacetylamidoacenaphten	F. P. 188°
5.	Oxalyldiacenaphtylamin	F. P. 292°.

Experimenteller Teil.

4-Acenaphtylthioanilid.

Zu einer Lösung von 20 g Acenaphten in möglichst wenig Schwefelkohlenstoff gibt man 10 g Phenylsenföl und 20 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid und erwärmt die Mischung unter häufigem Umschütteln etwa zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Das Reaktionsprodukt wird auf Eis gebracht und mit demselben möglichst innig zerrieben. Nach dem Abtreiben des Schwefelkohlenstoffs und des unverbrauchten Senföls mit Wasserdampf bleibt eine zusammenhängende, spröde, grünlich gefärbte Masse zurück, die fein gepulvert und dann in Alkohol gelöst wird. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol oder Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhält man ein reines, kristallinisches Produkt, das aus gelben, zu Rosetten vereinigten Nadeln besteht und konstant bei 148° schmilzt. Es ist löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüngelber Farbe. Die Ausbeute betrug 22 g, also 59% der Theorie.

Analyse:

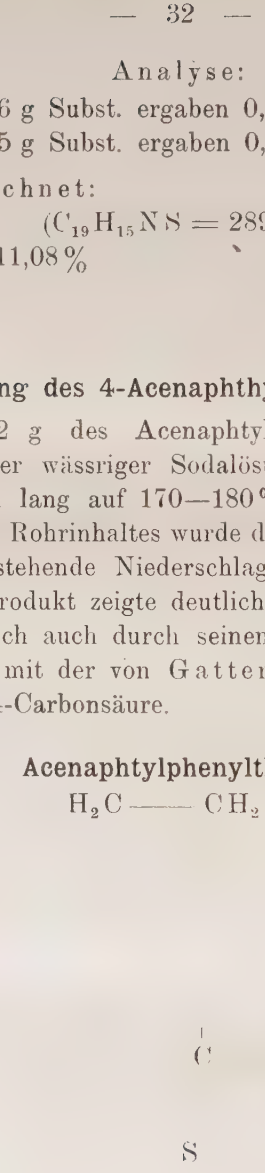
1. 0,1786 g Subst. ergaben 0,1446 g $BaSO_4$
2. 0,1615 g Subst. ergaben 0,1324 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{19}H_{15}NS = 289,20$)	
S = 11,08 %	S = 11,12 %
	S = 11,26 %.

Spaltung des 4-Acenaphthylthioanilides.

Etwa 2 g des Acenaphtylthioanilides wurden mit verdünnter wässriger Sodalösung im Bombenrohr fünf Stunden lang auf 170—180° erhitzt. Nach dem Filtrieren des Rohrinhaltes wurde das Filtrat angesäuert und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Das so gewonnene Produkt zeigte deutlich saure Eigenschaften und erwies sich auch durch seinen Schmelzpunkt 212° als identisch mit der von Gattermann dargestellten Acenaphten-4-Carbonsäure.

Acenaphtylphenylthiazol.



Eine Lösung von 5 g Acenaphtylthioanilid in 100 ccm 10%igem alkoholischem Ätznatron wird langsam unter Umrühren in 100 ccm heisse, 20%ige Ferricyankaliumlösung eingegossen. Man dampft etwas ein und lässt erkalten. Hierbei werden braune Nadeln, die noch stark mit Ferrocyankalium verunreinigt sind, erhalten. Nach dem Abfiltrieren wird sorgfältig mit heissem Wasser nachgewaschen, gut getrocknet und mehrmals aus Äther unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Lässt man die ätherische Lösung ohne umzuschütteln langsam verdunsten, so erhält man sehr gut ausgebildete, grosse, braune Kristalle von lanzettförmiger Gestalt, die bei 140° schmelzen. Die Substanz ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Ligroin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig grüner Fluorescenz, die allmählich in Hellblau übergeht.

Analyse:

1. 0,1547 g Subst. ergaben 0,1240 g $BaSO_4$
2. 0,1582 g Subst. ergaben 0,1296 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{19}H_{13}NS = 287{,}18$)	
S = 11,16%	S = 11,01%
	S = 11,25%.

4-Acenaphtylsenföl.

N : C : S.

5 g 4-Amidoacenaphten wurden mit 200 ccm Schwefelkohlenstoff und 40 ccm 10%igem alkoholischem Kali

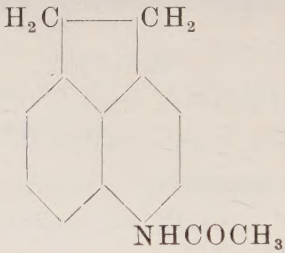
40 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wurde der braun gefärbte Rückstand aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Auf diese Weise wurden bräunlich gefärbte Kristalle erhalten, die bei 99° schmolzen. Quincke gibt für diesen Stoff den Schmelzpunkt 96° an.

Analyse des Senföls.

0,1476 g Subst. ergaben 0,1591 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
($C_{13}H_9NS = 211{,}15$)	
S = 15,18%	S = 14,80%.

Monoacetylamidoacenaphthen.



Zur Darstellung des Monoacetylderivates wird das trockene Amin mit etwa der doppelten Gewichtsmenge an Acetylchlorid eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird darauf filtriert und auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Das öfter aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 188°. Quincke gab für diesen Stoff den Schmelzpunkt 176° an.

Nach Abschluss dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von Sachs und Mosebach[1], welche diesen Stoff ebenfalls hergestellt und einmal, bei besonders reinem Material, den Schmelzpunkt 192° beobachtet haben.

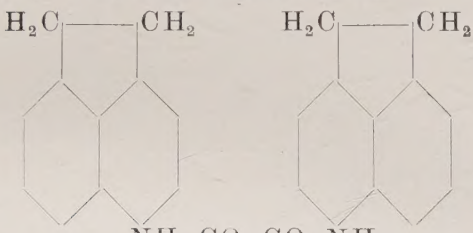
[1] B. 44, 2852.

Analyse:

0,1894 g Subst. ergaben 11,6 ccm Stickstoff.
(t = 25,5° b = 741 mm)

Berechnet: Gefunden:
($C_{14}H_{13}NO$ = 211,11)
N = 6,63% N = 6,66%.

Oxalyldiacenaphtylamin.



NH · CO · CO · NH

4 g 4-Amidoacenaphten werden in absolutem Äther gelöst und langsam mit einer Auflösung von 1,5 g Oxalylchlorid in 20 ccm wasserfreiem Äther versetzt. Die Reaktion, die schon in der Kälte vor sich geht, wird durch Erhitzten auf dem Wasserbade beendet. Man filtriert ab und kristallisiert wiederholt aus Pyridin unter Zusatz von wenig Tierkohle, um. Es werden so lange, spitze Nadeln erhalten, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 292° schmelzen. Sie sind löslich in Tetrachloräthan, Chloroform, Pyridin, Epichlorhydrin, Nitrobenzol, Xylol, Toluol und Benzol; unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Aceton.

Analyse:

1. 0,1741 g Subst. ergaben 11,65 ccm Stickstoff (t = 21° b = 747 mm).
2. 0,1601 g Subst. ergaben 10,70 ccm Stickstoff (t = 23° b = 748 mm).

Berechnet: Gefunden:
($C_{26}H_{20}N_2O_2$ = 392,18)
N = 7,16% 1. N = 7,44%
2. N = 7,37%.

Molekulargewichtsbestimmung.

Als Lösungsmittel wurden je 20 g Resorcin (k = 65), als Heizbad Naphtalin verwendet.

1. 0,1866 g Subst. ergaben eine Depression von 0,19°.
2. 0,1818 g Subst. ergaben eine Depression von 0,16°.

Berechnet:	Gefunden:
M = 392	1. M = 319
	2. M = 369.

Vorstehende Untersuchungen wurden im chemischen Universitätslaboratorium (Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät) zu Freiburg i. Br. ausgeführt.

Herrn Privatdozent Dr. Lenhard spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, seine wertvolle Hilfe und sein grosses Entgegenkommen meinen herzlichsten Dank aus.